

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-287609

(43)Date of publication of application : 18.12.1991

(51)Int.Cl.

C08F 8/00
C08F 8/06
C08F 8/50
C09D 11/02
C09D 11/02
C09D 11/10

(21)Application number : 02-089978

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 04.04.1990

(72)Inventor : YAMADA YASUSHI
FURUTA SHUNSUI
INAGAKI HAJIME

(54) PRODUCTION OF THERMALLY DECOMPOSED AND OXIDIZED ALPHA-OLEFIN COPOLYMER AND THERMAL TRANSFER INK COMPOSITION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the title product desirable as a binder of a thermal transfer ink which can give prints excellent in quality and precision by reacting a thermally decomposed copolymer of ethylene or propylene with a 4-10C α -olefin at a specified temperature in the presence of an oxygenous gas.

CONSTITUTION: A copolymer of ethylene or propylene with a 4-10C α -olefin (e.g. butene-1) is thermally decomposed and reacted at 110-220° C in the presence of an oxygenous gas to obtain a thermally decomposed and oxidized α -olefin copolymer. A thermal transfer ink produced by using 1-95wt.% this product as a binder does not blot and does not cause scumming, etc., can give prints of good printing precision, and can form a thermal transfer layer good in adhesion to a substrate film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-287609

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 F 8/00
8/06
8/50

識別記号

MJA
MGC
MHY

庁内整理番号

8016-4J
8016-4J
8016-4J※

⑬ 公開 平成3年(1991)12月18日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 α -オレフィン系共重合体の熱分解・酸化物の製造方法、ならびに
感熱転写インク組成物

⑮ 特 願 平2-89978

⑯ 出 願 平2(1990)4月4日

⑰ 発 明 者 山 田 康 史 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑰ 発 明 者 古 田 春 水 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑱ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

⑲ 代 理 人 弁理士 渡辺 望 稔 外1名
最終頁に続く

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、 α -オレフィン系共重合体の熱分解・酸化物の製造方法、ならびに該 α -オレフィン系共重合体の熱分解・酸化物を含む感熱転写インク組成物に関し、特に、にじみ、被印刷体の地汚れ等の印字品質および印字精度に優れた印字を得ることができるとともに、基体フィルムとの密着性が良好な感熱転写層を形成することができるため、感熱転写インクの結合剤として好適な α -オレフィン系共重合体の熱分解・酸化物を得ることができる方法、ならびに該方法で得られた熱分解・酸化物を含む感熱転写インク組成物に関する。

<従来の技術>

近年、ファクシミリ、パーソナルコンピューター、ワードプロセッサなどの機器における印字装置として、感熱転写方式による印字装置が広く使用されてきている。

1. 発明の名称

α -オレフィン系共重合体の熱分解・酸化物の製造方法、ならびに感熱転写インク組成物

2. 特許請求の範囲

(1) エチレンまたはプロピレンと、炭素原子数4~10の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種との共重合体の熱分解物を、酸素含有ガスの存在下に110~220℃で反応させる工程を含む α -オレフィン系共重合体の熱分解・酸化物の製造方法。

(2) 請求項1の方法で得られた α -オレフィン系共重合体の熱分解・酸化物を1~95重量%含有する感熱転写インク組成物。

このような感熱転写方式による印字装置は、着色成分と結合剤とを主成分とする感熱転写インク層を片面に有するインクリボンを用い、このインクリボンをサーマルヘッドに配設された加熱点により印字信号に対応させて加熱し、感熱転写インクを熔融または軟化させ、これを紙等の被印刷体の表面に移行させて印字を行なうものである。

この感熱転写インクは、被印刷体の表面に十分に移行し、印字のかすれ、にじみ、被印刷体の地汚れ等が無く、良好な印字品質を得ることができ、また最近の用途の多様化に対応して、表面の平滑性が悪い被印刷体に対しても常に良好な印字精度の印字を得ることができるものが要求されている。

そこで、この感熱転写インクとして、種々のワックス類を結合剤とするものが使用されており、さらに特開昭62-21594号公報では数平均分子量30000以下の樹脂を結合剤として使用するものが提案されている。

<課題を解決するための手段>

本発明は、前記課題を解決するために、エチレンまたはプロピレンと、炭素原子数4~10の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種との共重合体の熱分解物を、酸素含有ガスの存在下に110~220℃で反応させる工程を含む α -オレフィン系共重合体の熱分解・酸化物の製造方法を提供するものである。

また、本発明は、前記の方法で得られた α -オレフィン系共重合体の熱分解・酸化物を1~95重量%含有する感熱転写インク組成物をも提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の熱分解・酸化物の原料である α -オレフィン系共重合体は、エチレンまたはプロピレンと、炭素原子数4~10、好ましくは4~6の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種とから構成される共重合体である。この α -オレフィンは、直鎖状でも分岐状のものでよく、例えば、ブテン-1、ペンテン-1、

<発明が解決しようとする課題>

しかしながら、上記従来のワックスまたは数平均分子量30000以下の樹脂からなる結合剤によっても、にじみ、被印刷体の地汚れ等の印字品質に優れた印字を得ることが困難であり、また、基体フィルムとの密着性が良好な感熱転写層を形成することが困難であった。

そこで本発明の目的は、上記問題点を解決し、感熱転写インクの結合剤として使用すれば、にじみ、被印刷体の地汚れ等の印字品質および印字精度に優れた印字を得ることができるとともに、基体フィルムとの密着性が良好な感熱転写層を形成することができる α -オレフィン系共重合体の熱分解・酸化物を得る方法を提供し、さらに該方法で得られた熱分解・酸化物を含む感熱転写インク組成物を提供することにある。

ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、5-メチルヘキセン-1、6-メチルヘプテン-1等が挙げられる。これらの α -オレフィンは、1種単独または2種以上が α -オレフィン系共重合体に含まれていてもよい。これらの内でも、特に、 α -オレフィンとして、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1を含む α -オレフィン系共重合体が好ましい。

また、この α -オレフィン系共重合体中のエチレンまたはプロピレンの含有量は、通常、2~45モル%程度、好ましくは4~30モル%程度がよい。

本発明の α -オレフィン系共重合体の熱分解・酸化物（以下、「熱分解・酸化物」と略す）は、上記の α -オレフィン系共重合体の熱分解物を酸化して得られるものである。

この α -オレフィン系共重合体の熱分解物は、通常、極限粘度が0.02~0.7

d l/g、好ましくは0.06~0.5 d l/gのものである。ここで、極限粘度は、135℃デカリン中で測定される値である。

以上の特徴を有する熱分解物は、前記の α -オレフィン系共重合体を、過酸化物の存在下または不存在下に加熱分解することにより得ることができる。

過酸化物の存在下に加熱分解させる場合には、加熱温度は、通常、150~380℃であり、好ましくは170~300℃である。

用いられる過酸化物としては、例えば、2,5-ジメチル-2,5-ジ(セブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(セブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、セブチル・クミルパーオキシド、 α , α' -ビス(セブチルパーオキシ-メタイソプロピル)ベンゼンなどのジアルキルパーオキシド、セブチルヒドロパーオキシド、クロンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサ-

2,5-ジヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシドなどが挙げられる。これらは1種単独でも2種以上を組合わせても用いられる。これらの中でも、半減期が本発明の方法における加熱温度で適当である点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ(セブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(セブチルパーオキシ)ヘキシン-3が好ましい。この過酸化物の使用量は、通常、 α -オレフィン系共重合体100重量部に対して0.01~5重量部程度、好ましくは0.05~3重量部程度の割合である。

加熱分解を過酸化物の不存在下に行なう場合には、加熱温度は、300~460℃であり、生産性、分解物の品質の面から350~440℃が好ましい。

以上の加熱分解反応を行なうための装置は、いずれのものでもよく、特に制限されない。例えば、管型反応器、槽型反応器、1軸あるいは

は2軸の押出機等の装置が挙げられる。

管型反応器を用いて、加熱分解反応を行なう場合は、高温の加熱が容易なことから、過酸化物の不存在下で行う加熱分解反応に適している。

また、押出機を用いる場合は、混練が十分に行われることから、過酸化物存在下の加熱分解反応に適している。

本発明の方法においては、以上のようにして得られた熱分解物を、酸素含有ガスの存在下に110~220℃で反応させて熱分解・酸化物を得るものである。

用いられる酸素含有ガスは、酸素のみからなるものでもよいし、酸素と窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスとの混合ガス、例えば、空気などが挙げられる。また、酸化促進剤としてオゾンなどの過酸化物ガスを含有していてもよい。

反応温度は、110~220℃、好ましくは130~200℃である。

反応は、槽型反応機、管型反応器、押出機などのいずれの反応機を用いて行なってもよい。

反応は、反応機に酸素含有ガスを吹き込んで行なえば良い。

また、反応を効率的に行なわせるために、触媒や有機過酸化物を、前記熱分解物100重量部に対して0.01~1重量部程度添加してもよい。

本発明の方法で得られる熱分解・酸化物の酸価は、高酸価(40以上)となると、製品にベタつきが生じ、ブロッキングし易くなるため、通常、0.1~40 mg-KOH/g程度、好ましくは0.1~25 mg-KOH/g程度のものである。

また、本発明は、上記の熱分解・酸化物を含む感熱転写インク組成物として、前記の熱分解・酸化物を1~85重量%、好ましくは15~80重量%含む感熱転写インク組成物を提供するものである。この感熱転写インク組

成物中の前記熱分解・酸化物の配合量を1～15重量%の範囲とすれば、被印刷体の地汚れの防止に有効であり、さらに15～95重量%の範囲とすれば、地汚れの防止に加えてにじみの少ない印字を得ることができる。

この感熱転写インク組成物は、前記熱分解・酸化物以外の成分として、着色成分、ワックス、樹脂成分等を含むものである。

本発明の感熱転写インク組成物に使用される着色成分としては、従来この種の感熱転写インクに使用されるものはいずれも使用することができ、特に限定されない。例えば、カーボンブラック、チタンホワイト、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、群青、コバルトブルー、酸化クロム、クロム酸鉛、ベンガラ、ミロリブルー、キナクリドンレッド、パーマネントレッド等の無機または有機顔料；オイルブラック、マラカイングリーン、ローダミンB等の染料などが挙げられ、これらは所望の色の印字が得られるように、1種単独で、もし

くは2種以上を組合わせて使用される。

感熱転写インク組成物中の着色成分の配合量は、通常、5～50重量%程度、好ましくは10～40重量%程度である。

また、本発明の感熱転写インク組成物に使用されるワックスとしては、例えば、カルナウバワックス、キャンデリラワックス等の植物性ワックス；蜜ロウ、セラックロウ等の動物性ワックス；モンタンワックス等の鉱物性ワックス；パラフィンワックス、マイクロクリスタルワックス等の石油ワックス；高級脂肪酸の多価アルコールエステル、高級アミド、高級アミン、脂肪酸と脂肪族または芳香族アミンとの縮合物、合成パラフィン、塩化パラフィン等の合成ワックスなどが挙げられる。これらは1種単独でも2種以上を組合わせても使用される。

本発明の感熱転写インク組成物中のワックスの配合量は、通常、0～94重量%程度、好ましくは10～75重量%程度である。

樹脂成分としては、軟化点が60～150℃の範囲内にある熱可塑性樹脂を使用することが好ましく、このような熱可塑性樹脂としては、具体的には、ポリオレフィン、ポリオレフィン共重合体、塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン共重合体、ポリスチレン、スチレン共重合体、クマロンーインデン樹脂、テルペン樹脂、ピコライト、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル共重合体、ダイアセトンアクリルアミドポリマー、酢酸ビニル、酢酸ビニル共重合体、ポリビニルエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース誘導体、ポリカーボネート、アイオノマー、環状ケトンとホルムアルデヒドとの縮合物、 α -キシレンあるいはメシチレンとホルマリンとの縮合物、この縮合物のロジン変性物および石油樹脂などが挙げられる。

また、本発明の感熱転写インク組成物には、必要に応じて、金属粉などの熱伝導度抑制剤、

帯電抑制剤；転写された組成物の成分が被印刷体中に良好に浸透されるように、各種の油状物または高沸点溶媒；可塑剤；安定剤；セラミック粒子などを配合することもできる。

本発明の感熱転写インク組成物は、この組成物からなる感熱転写インク層を、常用の樹脂フィルムからなる基体上に形成して感熱転写記録媒体を構成することができる。

基体として用いられる樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルフィン、芳香族ポリエステル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルフィン、ポリエーテルイミド等の樹脂からなる、厚さ0.8～20 μ m程度の樹脂フィルムが挙げられる。

この基体上に本発明の感熱転写インク組成物によって形成される感熱転写インク層は、本発明の感熱転写インク組成物を、溶融してあるい

は適当な溶媒に溶解または分散させて基体表面に常法に従って塗布、乾燥して形成することができる。

形成される感熱転写インク層の厚さは、乾燥厚さで、通常、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度である。

本発明の熱分解・酸化物は、前記の通り、感熱転写インク組成物に好適に用いられるが、さらに例えば、樹脂用の顔料分散剤、樹脂用の無機物分散剤、ホットメルト型接着剤またはシール剤の粘度調整剤、熱定着型複写機用トナーのバインダー、同型型型剤、圧力定着型トナー用バインダー等の用途にも好適に用いることができる。

<実施例>

以下に実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

(実施例1)

エチレン・1-ブテン共重合体(極限粘度： 1.5 dl/g 、エチレン含有量：90モル

ブロックヒーターを用いて、 410°C で15分間加熱して熱分解反応させた。

得られた熱分解物の極限粘度を 135°C でデカリン中で測定したところ、 0.24 dl/g であった。

この熱分解物を、実施例1と同様にして酸化反応させ、得られた熱分解・酸化物の酸価を測定したところ、 $4.6 \text{ mg}\cdot\text{KOH/g}$ であった。

(実施例3)

実施例1で得られた熱分解・酸化物と、カーボンブラックおよびカルナウバワックスとを、下記処方：

| | |
|---------------|-------|
| 熱分解・酸化物(実施例1) | 60重量% |
| カーボンブラック | 20重量% |
| カルナウバワックス | 20重量% |

で混合し、得られた混合物を加熱溶融して、カーボンブラックを均一に分散させた組成物を得た。次いで、この組成物を、厚さ $9 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム上に $4 \mu\text{m}$ の厚さに塗布した後、フィルムを裁断して

10 g を試験管に仕込み、試験管内を十分に窒素置換した後、窒素雰囲気下、アルミブロックヒーターを用いて、 420°C で15分間加熱して熱分解反応させた。

得られた熱分解物の極限粘度を 135°C でデカリン中で測定したところ、 0.3 dl/g であった。

この熱分解物 50 g を、 200 ml のセパブルフラスコに仕込み、内温を 160°C に保ち、酸素を 500 ml/min の割合でフラスコ底部から吹き込みながら攪拌し、3時間反応させた。

生成した熱分解・酸化物の酸価をJIS K 5902の方法に従って測定したところ、 $5.2 \text{ mg}\cdot\text{KOH/g}$ であった。

(実施例2)

プロピレン・1-ブテン共重合体(極限粘度： 2.0 dl/g 、プロピレン含有量：80モル%) 10 g を試験管に仕込み、試験管内を十分に窒素置換した後、窒素雰囲気下、アルミ

幅 6 mm の感熱転写フィルムを得た。

得られた感熱転写フィルムを、サーマルプリンターにセットし、普通紙(汎用PPC用紙)に印字した。

普通紙上に印字された文字について、にじみの程度を1(にじみ大)~4(にじみ小)の4段階で評価した結果、印字された文字のにじみの程度は4であり、ほとんどにじみが見られなかった。また、印字された紙面には地汚れもなく、鮮明な転写印字像が得られたことがわかった。

(実施例4)

熱分解・酸化物として実施例1で得られたものを用い、下記処方：

| | |
|---------------|-------|
| 熱分解・酸化物(実施例1) | 10重量% |
| カーボンブラック | 20重量% |
| カルナウバワックス | 70重量% |

の混合物を用いた以外は実施例3と同様にして、感熱転写フィルムを作製して印字し、印字された文字のにじみの程度を評価したところ、

評点は3であった。また、印字された紙面に地汚れはなく、鮮明な転写印字像が得られた。

(実施例5)

熱分解・酸化物として、実施例2で得られたものを用い、下記処方：

| | |
|---------------|-------|
| 熱分解・酸化物(実施例2) | 10重量% |
| カーボンブラック | 20重量% |
| カルナウバワックス | 70重量% |

の混合物を用いた以外は実施例3と同様にし、感熱転写フィルムを作製して印字し、印字された文字のにじみの程度を評価したところ、評点は3であった。また、印字された紙面に地汚れはなく、鮮明な転写印字像が得られた。

<発明の効果>

本発明の方法によれば、にじみ、被印刷体の地汚れ等の印字品質および印字精度に優れた印字を得ることができるとともに、基体フィルム

との密着性の良好な感熱転写層を形成することができ、感熱転写インクの結合剤として好適な α -オレフィン系共重合体の熱分解・酸化物を得ることができる。

また、本発明の感熱転写インク組成物は、前記の方法によって得られる熱分解・酸化物を含むものであり、にじみ、被印刷体の地汚れ等の印字品質および印字精度に優れた印字を得ることができるとともに、基体フィルムとの密着性の良好な感熱転写層を形成することができ、感熱転写インクとして好適なものである。

特許出願人

三井石油化学工業株式会社

代理人

弁理士 渡辺 寛 裕

岡

弁理士 三 和 晴 子



第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁸

C 09 D 11/02
11/10

識別記号

PTA
PTG
PTL

庁内整理番号

6917-4J
6917-4J
6917-4J

⑥発明者 稲垣

始

山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内